

THOMSON

DELPHION

RESEARCH
PRODUCTS
INSIDE DELPHION

[Log Out](#) | [Work Files](#) | [Saved Searches](#)

[My Account](#) | [Products](#)

Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)

The Delphion Integrated View

Get Now: <input checked="" type="checkbox"/> PDF More choices...	Tools: Add to Work File: Create new Work File
View: Jump to: Top	Go to: Derwent

[Email](#)

Title: **JP62136245A2: CATALYST APPARATUS FOR PURIFYING EXHAUS**

Derwent Title: Waste gas purifying catalyst device - comprises 1st and 2nd catalyst converters connected by pipeline and contg. palladium and neodymium
[\[Derwent Record\]](#)

Country: JP Japan

Kind: A

Inventor: MINAMI MITSURU;
SOFUE KAZUAKI;

Assignee: TOYOTA MOTOR CORP
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 1987-06-19 / 1985-12-09

Application Number: JP1985000276564

IPC Code: B01J 23/56; B01D 53/36; F01N 3/28;


Abstract: PURPOSE: To obtain an exhaust gas purifying catalyst apparatus excellent in durability and purifying capacity, by arranging a first catalyst containing at least palladium and neodium in the vicinity of an engine and arranging a second catalyst in the downstream side of a first one through piping.

CONSTITUTION: A first converter is arranged in the vicinity of an internal combustion engine, especially a car engine and receives a catalyst containing at least palladium and neodium. Palladium is excellent in heat resistance and neodium suppresses the particle growth of palladium at high temp. Because this first catalyst has high heat resistance, it is unnecessary to arrange the first converter apart from the engine and the temp. of exhaust gas is not cooled to a necessary degree or more and high purifying efficiency is shown. A second catalyst protected by the first catalyst and, therefore, hardly receives thermal deterioration. Even if a catalyst supporting at least palladium and rhodium is used as the first catalyst, durability and purifying capacity are enhanced.

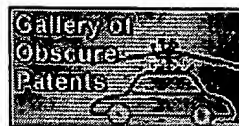
COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

Family: None

Forward References: **Go to Result Set:** Forward references (1)

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
	US6182443	2001-02-06	Jarvis; Mottlene	Ford Global Technologies, Inc.	Method for converting ex gases from a diesel engi nitrogen oxide absorbent

Other Abstract None
Info:



[Nominate this for the Gall](#)

© 1997-2004 Thomson [Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-136245

⑮ Int. Cl.⁴B 01 J 23/56
B 01 D 53/36
F 01 N 3/28

識別記号

104

庁内整理番号

A-7059-4G
Z-8516-4D
Q-7910-3G

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月19日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 排気ガス浄化用触媒装置

⑯ 特 願 昭60-276564

⑰ 出 願 昭60(1985)12月9日

⑱ 発 明 者 南 充 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者 祖 父 江 和 昭 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 豊田市トヨタ町1番地
⑳ 代 理 人 弁理士 大 川 宏 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒装置

2. 特許請求の範囲

(1) 第1触媒を収納する第1コンバータと、

第2触媒を収納する第2コンバータと、

これらを連通する配管とを有し、内燃機関の排気系に前記第1コンバータを上流側として接続される排気ガス浄化用触媒装置において、

前記第1触媒の触媒成分として、少なくともパラジウム(Pd)及びネオジム(Nd)を含む事の特徴とする排気ガス浄化用触媒装置。

(2) 前記第1コンバータは、自動車エンジンのエキゾーストマニホールド近傍に設置され、前記第2コンバータは、自動車のアンダーフロアに設置された、特許請求の範囲第1項記載の排気ガス浄化用触媒装置。

(3) 第1触媒を収納する第1コンバータと、

第2触媒を収納する第2コンバータと、

これらを連通する配管とを有し、内燃機関の排

気系に前記第1コンバータを上流側として接続される排気ガス浄化用触媒装置において、前記第1触媒の触媒成分として少なくともパラジウム(Pd)及びロジウム(Rh)を含む事の特徴とする排気ガス浄化用触媒装置。

(4) 前記第1コンバータは、自動車エンジンのエキゾーストマニホールド近傍に設置され、前記第2コンバータは、自動車のアンダーフロアに設置された、特許請求の範囲第3項記載の排気ガス浄化用触媒装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、内燃機関の排気ガス浄化用触媒装置に関し、詳しくは複数の触媒を用いて、耐久性、浄化性能の優れた触媒装置を提供するものである。

〔従来技術〕

内燃機関、特に自動車用エンジンの排気ガス浄化用触媒としては、例えば、モノリス触媒が知られている。このモノリス触媒は、アルミナ、コーゼライト等から形成されたモノリス担体基材な

どにアルミナ等の担持層を形成し、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) 等の触媒成分の微細粒子を担持させたものである。

モノリス触媒の浄化反応は、排気ガスの温度が高い程起りやすく、高い浄化率が得られるが、一方、排気ガスの温度が非常に高い場合、又、浄化反応により多量の熱が発生する場合には触媒が著しく熱劣化する。尚、排気ガスの温度は、エンジンの低回転時には低く、高回転時には高い。又、エンジンから遠くなるにつれて、その温度は低下する。

このような特性に着目して、高い浄化性能を維持しつつ熱劣化を低減する方法として、従来、2個の触媒を用いる方法が有用である事が知られている。即ち、エンジン近傍に第1触媒を配置し、エンジンから離れた位置に、配管を介して第2触媒を設置する。排気ガスの温度が低い場合、第1触媒に流入するまでに、排気ガスの温度低下がほとんどないことから第1触媒は高い浄化性能を示し、さらに第1触媒の浄化反応による発熱によっ

て第2触媒に流入する排気ガス温度を比較的高く保って第2触媒の浄化性能をも高める。一方、排気ガスの温度が高い場合、第2触媒は、前記第1触媒によって熱劣化から保護される。

このような2個の触媒を用いる方法においては、第1触媒を熱劣化から守るために、特開昭53-46515号公報に示すように、第1触媒の浄化反応（該反応は発熱を伴う）は、ある程度抑えられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、第1触媒に高温の排気ガスが流入する場合には、結局ある程度の熱劣化は避けられず、又、第1触媒の浄化反応を抑える事から全体としての浄化性能も若干劣る事にもなる。

又、近時、内燃機関の低燃費化の要請から、触媒は、特に空燃比 (A/F) がリーン状態で、有効に作用する事が望まれる。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、高温かつ空燃比がリーン状態で劣化しない触媒金属を第1触媒に担持させる事によって、耐久性能、

浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒装置を提供する事を目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本出願に係る第1発明の排気ガス浄化用触媒装置は、第1触媒を収納する第1コンバータと、第2触媒を収納する第2コンバータと、これらを連通する配管とを有し、内燃機関の排気系に前記第1コンバータを上流側として接続される排気ガス浄化用触媒装置において、前記第1触媒の触媒成分として、少なくともパラジウム (Pd) 及びネオジム (Nd) を含む事を特徴とする。

本第1発明にいう第1コンバータと第2コンバータは、第1コンバータに収納された第1触媒を通過した排気ガスがある程度冷却されて第2コンバータの第2触媒に流入するよう一定の距離を置いて配管を介して設置される。

又、触媒担体基材は、ハニカム形状のモノリス担体基材、あるいはペレット状の担体基材など従来と同様のものを用いることができる。

該担体基材の材質は、コーゼライト、ムライ

ト、 α -アルミナ、マグネシア、スピネル、耐熱性金属等従来と同様のものを用いることができる。

又、触媒担体基材の表面に形成される触媒担持層は、アルミナ (Al_2O_3) の他、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化チタン (TiO_2)、あるいはペロブスカイト型複合酸化物等により形成する事ができる。

第1発明の特徴は、第1触媒の触媒担持層に、パラジウム (Pd) 及びネオジム (Nd) を担持させる事にある。パラジウム (Pd) は耐熱性にすぐれ、特に空燃比 (A/F) がリーン状態で耐久性、耐熱性に優れる。又、ネオジム (Nd) は、高温でパラジウムの粒成長を抑制するものである。尚、第1触媒において、他の触媒金属の担持させてもよい。換言すれば触媒金属としては上記 Pd、Nd 以外に、ロジウム (Rh)、白金 (Pt)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os) などの貴金属、あるいはクロム (Cr)、バナジウム (V)、銅 (Cu)、コバルト (Co)、マンガン (Mn) などの卑金属等

従来と同様の触媒金属をあわせて用いてもよい。

又、第2触媒の触媒担持層には第1触媒と同様の、触媒金属を担持させる事ができる。なお、第2触媒には、浄化性能の高い白金(Pt)を担持させると本第1発明の効果をより一層高めることができる。

また、ランタン(La)、セリウム(Ce)等の希土類金属、アルカリ金属を前記触媒金属とともに担持させると、活性アルミナを担持層とした場合の熱安定性に有効であり、又、O₂貯蔵能、水性ガスシフト反応を促進する。

本出願に係る第2発明の排気ガス浄化用触媒装置は、第1触媒を収納する第1コンバータと、第2触媒を収納する第2コンバータと、これらを連通する配管とを有し、内燃機関の排気系に前記第1コンバータを上流側として接続される排気ガス浄化用触媒装置において、前記第1触媒の触媒成分として少なくともパラジウム(Pd)及びロジウム(Rh)を含む事を特徴とする。

第1コンバータ、第2コンバータの設置部位、

触媒金属に関しては、本第1発明と同様である。

〔発明の作用及び効果〕

(1) 第1発明

第1発明において第1触媒には、少なくともパラジウムとネオジムが担持されている。パラジウムは、高耐熱性を有し、特に空燃比がリーン状態であっても、高い耐久性能、耐熱性能を示す。又、触媒金属の熱劣化の1因として、触媒金属が700℃以上の温度で会合、半融して通常は3~5nmの粒径であったものが80~100nmまで粒成長する事を挙げることができるが、ネオジムは、パラジウムの粒成長を抑制する。従ってパラジウムとネオジムにより、高い耐熱性能を示すことができる。

さらに、第1触媒が耐熱性に優れる事から、第1触媒に流入する排気ガス温度を低下させるべく、例えば、エンジンから離れて第1コンバータを設置する必要がなく、排気ガスの温度が比較的低い場合にも、それ以上に冷却される事なく第1触媒に流入するので、高い浄化率を得ることができる。

触媒担体基材の形状及び材質は、本第1発明と同様である。

第2発明の特徴は、第1触媒の触媒担持層にパラジウム(Pd)及びロジウム(Rh)を担持させる事にある。パラジウム(Pd)は、前述のように他の触媒金属に比し、特に空燃比(A/F)がリーン状態で、耐久性、耐熱性に優れる。又、ロジウムは窒素酸化物(NO_x)の浄化能が高く、かつ、ロジウムを添加する事でパラジウム(Pd)等の耐久性を向上させることができる。

第2発明の触媒担持層には、第1発明と同様のものを用いる事ができる。尚、第1触媒の触媒担持層は、ロジウム(Rh)とγ-アルミナ等の固溶を防止する面から、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、α-アルミナ、ペロブスカイト型複合酸化物のいずれかとする事が望ましい。

又、第1触媒の触媒担持層において他の触媒金属を担持させてもよい事、及び第1触媒、第2触媒の触媒担持層に担持する上記Pd、Rh以外の

又、第2触媒は、第1触媒に高温の排気ガスが流入する場合にも第1触媒によって保護されるため熱劣化を受けにくい。さらに、第1触媒に低温の排気ガスが流入する場合にも、第1触媒は十分な浄化反応を示すから浄化反応による発熱によって、第2触媒に流入する排気ガスを比較的高く保つ事ができる。

(2) 第2発明

第2発明においては、第1触媒に少なくともパラジウムとロジウムが担持されている。パラジウムは前述のように空燃比がリーン状態においても、高い耐久性能、耐熱性能を示す。又、ロジウムはNO_x浄化能に優れ、かつパラジウムの耐久性を向上させる。さらに、第1発明と同様に第1触媒に流入する排気ガス温度を低下させる必要がない事から、第1触媒、第2触媒とも十分な浄化性能を発揮する事ができる。又、第1発明と同様に排気ガス温度が低い場合も有用である。

以上のように本発明は、高温かつ空燃比がリーン状態において第1触媒の耐久性を向上させるこ

とによって排気ガス浄化用触媒装置全体の耐久性、浄化性能を向上させている。

〔実施例〕

(1) 第1発明に係る実施例

(触媒の製造)

①実施例

硝酸ネオジム ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$) をアルミナ粉末に吸水させ、乾燥後 700°C で2時間焼成して、ネオジム (Nd) を含有するアルミナ粉末を調整した。該アルミナ粉末を 1000g 、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 水溶液 (23wt%) 150g 、アルミナゾル 700g と水 300g を混合攪拌してアルミナスラリー [S₁] を調整した。

又、硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) と硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) をアルミナ粉末に吸水させ乾燥後 700°C で2時間焼成してランタン (La) 及びセリウム (Ce) を含有するアルミナ粉末を調整した。該アルミナ粉末を 1000g 、硝酸アルミニウム水溶液 (23wt%) 15

0g 、アルミナゾル 700g と水 300g を混合攪拌してアルミナスラリー [S₁] を調整した。

今、第1触媒用コーゼライト質モノリス担体基材をアルミナスラリー [S₁] に浸漬し、気流でセル内のスラリーを吹き飛ばし、 200°C で1時間乾燥後、 600°C で2時間焼成して担持層を形成した。

この担体を塩化パラジウム (PdCl_2) $1.0\text{g}/\ell$ 含む水溶液2リットル中に2時間浸漬してパラジウムを担持し、第1触媒Aを得た。

次に、第2触媒用コーゼライト質モノリス担体基材をアルミナスラリー [S₁] に第1触媒と同様に浸漬、乾燥、焼成し、この担体をジニトロジアンミン白金 [$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$] 水溶液に2時間浸漬し、乾燥させ、さらに塩化ロジウム [RhCl_3] 水溶液に1時間浸漬してプラチナ、ロジウムが担持された第2触媒Bを得た。

②第1比較例

ネオジム (Nd) を含有するアルミナ粉末に代えてネオジム (Nd) を含有しないアルミナ粉末を

用いてスラリーを調整し、該スラリーを用いて担持層を形成すること以外は、上記実施例と同様の製造方法で第1触媒Cを得た。又、第2触媒としては、実施例の第2触媒Bと同様の触媒を用いた。

③第2比較例

コーゼライト質モノリス担体基材であって、前記第1触媒と第2触媒を結合したものに等しい大きさの担体基材を一端から前記第1触媒の軸方向の長さの等しい分だけ、アルミナスラリー [S₁] に浸漬し、実施例の第1触媒と同様の方法で第1触媒Aと同様にパラジウムの担持を得た。又、上記モノリス担体基材の残り (第2触媒の長さの等しい) 部分をアルミナスラリー [S₁] に浸漬し、実施例の第2触媒と同様の方法で、プラチナ、ロジウムの担持を得た。

(触媒の設置)

図は実施例、第1比較例に係る第1触媒、第2触媒を取付ける位置を示す概略図である。

図示のようにエンジンのエキゾーストマニホールド2の直下に、第1触媒4を収納したマニホー

ルドコンバータ3が設置されている。マニホールドコンバータ3の排気ガス流出口とアンダーフロアコンバータ6の排気ガス流入口は長さ1.5mのフロントパイプ5により接続され、コンバータ6内には第2触媒7が収納されている。

又、第2比較例に係る触媒は、実施例の第2触媒7と同様の位置にコンバータに収納して設置した。

(耐久試験および評価)

今、実施例、比較例について各々エンジン回転数 3000rpm 、 310mmHg の条件下で200時間耐久試験を行なった。

耐久試験後の実施例、比較例について、エンジン回転数 $3000\text{rpm}/310\text{mmHg}$ で、排気温度が 800°C 、及び 700°C となる2つのエンジンに、各々を取付け10モードエミッション (昭和48年規制により採用されている排気ガス測定用パターン) における炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) を測定した。結果を第1表に示す。第1表から明らかな

第 1 表

	排気温 (℃)	10モードエミッション値(g/Km)		
		HC	CO	NOx
実施例	800	0.050	0.251	0.168
	700	0.034	0.202	0.141
第1比較例	800	0.105	0.400	0.200
	700	0.055	0.302	0.144
第2比較例	800	0.110	0.520	0.220
	700	0.060	0.326	0.150

ように実施例の方がエミッション値が低く、浄化性能が高い。これは実施例の第1触媒において、高温の排気ガスにさらされても、パラジウムが熱劣化しなかったためパラジウムが有効に作用したためであると考えられる。

(2) 第2発明に係る実施例

(触媒の製造)

① 実施例

アルミナ含有率10重量%のアルミナゾル70重量部と、 α -アルミナ粉末100重量部と、水20重量部とを混合し、よく攪拌してスラリーを

この担体をジニトロジアンミン白金[Pt(NH₃)₂(NO₂)₂]水溶液に浸漬し、乾燥させ、さらに塩化ロジウム[RhCl₃]水溶液に浸漬して担持量がPt=1.5g/l、Rh=0.15g/lである第2触媒を得た。

② 比較例

実施例の第1触媒において、パラジウムを1.5g担持させるかわりに、プラチナ(Pt)を1.5g担持させた他は、実施例1の第1触媒と同様の比較例の第1触媒を得た。

又、比較例の第2触媒として実施例の第1触媒と同様のものを用いた。

(触媒の設置)

実施例、比較例の第1触媒、第2触媒は、各々第1発明の実施例と同様の位置に取付けた。即ち、図に示すように、第1触媒4は、マニホールドコンバータ内に、第2触媒7はアンダーフロアコンバータ6内に収納した。

(耐久試験及び評価)

今、実施例、比較例について各々、エンジンを

調整した。このスラリーに径107φmm、長さ78mm、400セル/平方インチのコーゼライト質モノリス担体基材を2分間浸漬して引き上げ、空気流でセル内のスラリーを吹き飛ばし、200℃で1時間乾燥後700℃で2時間焼成して、 α -アルミナから成る担持層を形成した。この担体を塩化パラジウム[PdCl₂]水溶液に浸漬し、余分な水分を吹き払い乾燥した後塩化ロジウム水溶液に浸漬し、同様に乾燥させ、担持量がPd=1.5g/l、Rh=0.15g/lである第1触媒を得た。

次にアルミナ含有率10重量%のアルミナゾル70重量部、 γ -アルミナ粉末100重量部、水20重量部を混合攪拌して、スラリーとした。このスラリーに短径45mm、長径146mmの楕円形断面を持ち、長さ143.5mmでセル数400セル/平方インチのコーゼライト質モノリス担体を浸漬し、気流でセル内のスラリーを吹き飛ばし、200℃で1時間乾燥後、600℃で2時間焼成した。

アイドリング1分、回転数5000rpmで7分、停止7分を1サイクルとして1200サイクル、300時間の耐久試験を行なった。この時、マニホールドコンバータ3の第1触媒4に流入する排気ガスの最高温度は950℃、アンダーフロアコンバータ6の第2触媒7に流入する排気ガスの最高温度は720℃であった。耐久試験中、空燃比(A/F)は平均して、耐久時間中の6割が16、4割が14.5付近であった。

耐久試験後の実施例、比較例について、各々エンジン回転数1500rpm(排気ガス低温時)、及びエンジン回転数3000rpm(高温時)の場合の炭化酸素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NOx)の浄化率を測定した。結果を第2表に示す。第2表より明らかに実施例の排気ガス浄化用触媒はいずれも比較例の排気ガス浄化用触媒より浄化率が優れている。これはパラジウム(Pd)とロジウム(Rh)が有効に作用しているためである。特に、マニホールドコンバータ3に収納された第1触媒において、高温かつ空

第 2 表

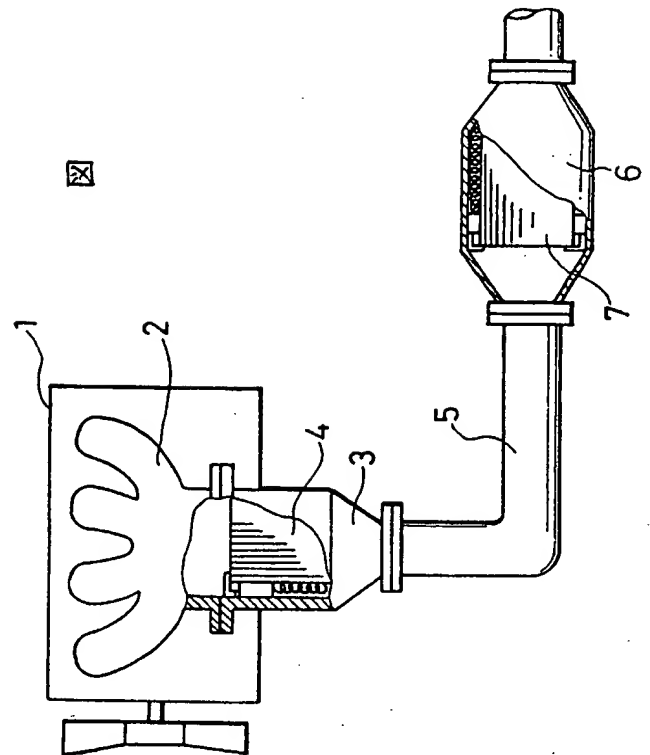
条件	項目	HC (%)	CO (%)	NOx (%)
低温時 (E/G回転数 1500rpm)	実施例	49	45	48
	比較例	34	29	37
高温時 (E/G回転数 3000rpm)	実施例	93	91	94
	比較例	85	88	87

燃比がリーン状態において、パラジウムの劣化が少ない事によるものと考えられる。

4. 図面の簡単な説明

図面は、コンバータを取付ける位置を示す概略図である。

- 1…エンジン
- 2…エキゾーストマニホールド
- 3…マニホールドコンバータ
- 4…第1触媒
- 5…フロントパイプ
- 6…アンダーフロアコンバータ
- 7…第2触媒



Translation of the description of JP-A 62-136245

Date of publication: 19 June 1987
Serial number: JP 60-276564
Date of application: 9 December 1985

Description

1. Title: Catalyst system for exhaust gas emission control

2. Claims

- 1 Catalyst system for exhaust gas emission control having a first catalytic converter holding a first catalyst, a second catalytic converter holding a second catalyst, and a pipe connecting the two catalytic converters, and in which the first catalytic converter is connected to an internal combustion engine ahead of the exhaust system, characterized in that the first catalyst contains at least palladium (Pd) and neodymium (Nd) as catalytically active substances.
- 2 Catalyst system for exhaust gas emission control according to Claim 1, in which the first catalytic converter is placed near the exhaust manifold of an automobile engine and the second catalytic converter is placed in the underbody of the automobile.
- 3 Catalyst system for exhaust gas emission control having a first catalytic converter which holds a first catalyst, a second catalytic converter which holds a second catalyst, and a pipe connecting the two catalytic converters, and in which the first catalytic converter is connected to an internal combustion engine ahead of the exhaust system, characterized in that the first catalyst contains at least palladium (Pd) and rhodium (Rh) as catalytically active substances.
- 4 Catalyst system for exhaust gas emission control according to Claim 3, in which the first catalytic converter is placed near the exhaust manifold of an automobile engine and the second catalytic converter is placed in the underbody of the automobile.

3. Detailed description of the invention

Area of industrial application

The present invention concerns a catalyst system to control emissions in internal combustion engine exhaust. More specifically, it provides a catalyst system in which

multiple catalysts are used and which is distinguished by outstanding lifetime and outstanding emission control ability.

State of the art

Monolithic catalysts, for example, are known as catalysts for control of exhaust gas emissions from internal combustion engines, especially automobile engines. These monolithic catalysts comprise a monolithic support formed from aluminum oxide, cordierite and the like. A carrier layer, of aluminum oxide, for instance, is developed on its surface, and is doped with catalytically active particles of platinum (Pt), palladium (Pd) and/or rhodium (Rh).

In the case of monolithic catalysts, the reaction which cleans up the exhaust gas begins more easily the higher the exhaust gas temperature is, so that high proportions of cleanup are attained at high exhaust gas temperatures. But in the cases in which the exhaust gas temperature is very high, or the cleanup reaction evolves substantial heat, the catalytic ability is reduced by thermal stress. Also, low engine speeds result in low exhaust gas temperatures, and high engine speeds in high exhaust gas temperatures. The exhaust gas temperature also decreases with increasing distance from the engine.

Beginning with this situation, the attempt was made to reduce the impairment of the catalyst by thermal stress while maintaining high emission control capacity. It is known that use of two catalysts is useful as one such process. In this case, a first catalyst is placed near the engine and is connected by a pipe with a second catalyst placed away from the engine. When the exhaust gas temperature is high, it is hardly reduced at all by the time the exhaust gas flows into the first catalyst, so that the first catalyst exhibits high control capability. Because of the evolution of heat in the first catalyst, the temperature of the exhaust gas flowing into the second catalyst is also maintained at a relatively high level, improving the control ability of the second catalyst. If the exhaust gas temperatures are high, the second catalyst is shielded by the first catalyst against impairments in their capability due to thermal stress.

In this process using two catalysts, the first catalyst is protected from impairments in capacity due to thermal stress by moderating to a certain extent the cleanup reaction, which is accompanied by evolution of heat, as described in JP-A 53-46515.

Objective of the invention

When hot exhaust gas flows into the first catalyst, impairment of the capacity of the first catalyst by thermal stress can be avoided only to a certain extent. Also, the moderation of the cleanup reaction in the first catalyst, in the long run, results in definite reductions in emission control ability.

Recently, given attempts to reduce the cost of fuel consumption in internal combustion engines, high effectiveness has been required for catalysts, especially at low air/fuel ratio (A/F; called 'mixture' in the following).

Based on this situation, the objective of the present invention is to provide a catalyst system for exhaust gas emission control which attains outstanding lifetime and outstanding control capabilities by use of catalytically active metals which do not lose their abilities at high temperatures and with lean mixtures.

Means for attaining the objective

Catalyst systems according to the first embodiment described in the first claim have a first catalytic converter holding a first catalyst, a second catalytic converter holding a second catalyst, and a pipe connecting the two catalytic converters, with the first catalytic converter connected to the internal combustion engine ahead of the engine exhaust system. They are characterized in that the first catalyst contains at least palladium (Pd) and neodymium (Nd) as catalytically active substances.

In this first embodiment, the first and second catalytic converters are placed at a defined separation and connected by a pipe so that the exhaust gas which has passed through the first catalyst in the first catalytic converter is cooled to a certain extent [when] it flows into the second catalyst in the second catalytic converter.

Monolithic supports with honeycomb structure or support materials in the form of granules can be used as catalyst support materials, according to the state of the art.

The components of these support materials can, according to the state of the art, be cordierite, mullite, α -aluminum oxide, magnesium oxide, spinel, thermostable metals and the like.

The catalyst carrier layer applied to these catalyst support materials can also be made up of aluminum oxide (Al_2O_3) as well as zirconium oxide (ZrO_2), Titanium dioxide (TiO_2), or mixed oxides in the form of perovskites.

The present invention according to this first embodiment is particularly characterized in that the catalyst carrier layer of the first catalyst is doped with palladium (Pd) and neodymium (Nd). Palladium (Pd) is outstandingly heat-resistant and provides excellent lifetime and heat resistance, especially with lean mixtures. Neodymium (Nd) suppresses growth of palladium grains at high temperatures. Other catalytic metals can also be used additionally in the first catalyst. That is, the carrier layer can also be doped, in the usual manner, with noble metals such as rhodium (Rd) [sic], platinum (Pt), iridium (Ir), ruthenium (Ru) and osmium (Os) and with base metals such as chromium (Cr), vanadium (V), copper (Cu), cobalt (Co) and manganese (Mn), along with Pd and Nd.

The catalyst carrier layer of the second catalyst can be doped with the same catalytic metals as the first catalyst. The advantages of the invention are better expressed, as described in Claim 1, if platinum (Pt) is used as the catalytic metal with high clean-up capability for the second catalyst.

When active aluminum oxide is used as the catalyst carrier layer, the thermal stability can be improved further by additional doping with rare earths, such as lanthanum (La) and cerium (Ce), and with alkali metals. This proves useful with respect to the storage capacity for O₂ and promotes shift reactions.

Catalyst systems according to the invention, according to the second embodiment (described in Claim 3) have a first catalytic converter holding a first catalyst, a second catalytic converter holding a second catalyst, and a pipe connecting the two catalytic converters, with the first catalytic converter connected to an internal combustion engine ahead of the engine exhaust system. They are characterized in that the first catalyst contains at least palladium (Pd) or rhodium (Rh) as catalytically active substances.

The arrangement of the first and second catalytic converters, the form of the support material and its material composition correspond to the first embodiment of the invention.

The present invention is, according to the second embodiment, particularly characterized in that the catalyst carrier layer of the first catalyst is doped with palladium (Pd) and rhodium (Rh). As noted above, palladium (Pd), in comparison with other catalytic metals, exhibits long life and outstanding heat resistance, especially with lean mixtures. Rhodium exhibits a high capability to control nitrogen oxides (NO_x). Addition of rhodium also makes it possible to improve the lifetime of palladium (Pd) and the like.

The same substances can be used for the catalyst carrier layer according to the second embodiment of the invention as in the first embodiment. However, it is preferable to use titanium dioxide (TiO₂), zirconium oxide (ZrO₂), α -aluminum oxide, or mixed oxides in the form of perovskites as the catalyst carrier layer for the first catalyst because that can prevent formation of mixed crystals [solid solutions] of rhodium (Rh) and γ -aluminum oxide.

With respect to the optional use of other catalytic metals in the catalyst carrier layer of the first catalyst and the use of catalytic metals in addition to Pd and Rh in the catalyst carrier layer of the second catalyst, the statements made for the first embodiment apply to the invention in the second embodiment.

Operation and advantages of the invention

1. Invention according to the first embodiment

The invention, according to the first embodiment, provides for use of at least palladium and neodymium as catalytic metals in the first catalyst. Palladium exhibits high heat resistance and outstanding lifetime and heat resistance, particularly with lean mixtures.

One reason for the impairment in the abilities of catalytic metals under thermal stress is that when the catalytic metals are at a temperature of 700 °C and above, the grains of the catalytic metals grow from the original size, usually 3 to 5 nm, to 80 to 100 nm as a result of aggregation and sintering. Neodymium inhibits the grain growth of the palladium. Thus use of palladium and neodymium makes it possible to attain high thermal resistance.

Now, because of the outstanding thermal resistance of the first catalyst, it is no longer necessary to locate it away from the engine, for instance, to reduce the temperature of the exhaust gas flowing into the first catalyst. Also, high proportions of emission control are attained even at relatively low exhaust gas temperatures, as the exhaust gas flows into the first catalyst without further cooling. Impairments in capacity due to heat can hardly occur in the second catalyst because it is protected by the first catalyst, even in those cases when exhaust gases enter the first catalyst at high temperature.

2. Invention according to the second embodiment

At least palladium and rhodium are used as catalytic metals for the first catalyst in the second embodiment. As discussed above, palladium exhibits high lifetime and heat resistance even with lean mixtures. Rhodium, in turn, exhibits outstanding emission control for nitrogen oxides (NO_x) and improves the lifetime of the palladium. Where, as in the first embodiment, it is no longer necessary to reduce the temperature of the gas flowing into the first catalyst, the invention in its second embodiment makes possible adequate emission control capability in both the first and second catalyst. Also, the invention according to the second embodiment, like the invention according to the first embodiment, proves useful in the cases in which the exhaust gas temperature is low.

The present invention provides an overall improvement in the lifetime and clean-up capability of the catalytic system for exhaust gas emission control by improving the life of the first catalyst both at high temperatures and with lean mixtures.

Example embodiments

1. Example of the first embodiment of the invention

Preparation of the catalysts

a) Example embodiment

To prepare an aluminum oxide powder containing Nd, aluminum oxide powder was soaked with an aqueous solution of neodymium nitrate ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$). After drying, this mixture was calcined at 700 °C for two hours. Then an aluminum oxide slurry, S1, was prepared by mixing 150 g aqueous aluminum nitrate solution (23% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ by weight), 700 g aluminum oxide sol and 300 g water with it and stirring.

In addition, to prepare an aluminum oxide powder containing lanthanum (La) and cerium (Ce), aluminum oxide powder was soaked with an aqueous lanthanum nitrate solution ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) and an aqueous cerium nitrate solution ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$). After drying, this mixture was calcined at 700°C for two hours. Then an aluminum oxide slurry, S2, was prepared by mixing 150 g aqueous aluminum nitrate solution (23% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ by weight), 700 g aluminum oxide sol and 300 g water with it and stirring.

To apply a carrier layer on a monolithic support material of cordierite for the first catalyst, the support was immersed in the aluminum oxide slurry S1. Then the slurry was blown into the cells with air. After drying for one hour at 200°C , the carrier was calcined for 2 hours at 600°C .

To incorporate palladium into the carrier layer, this carrier was immersed for 2 hours in 2 liters of aqueous palladium chloride solution (1.0 g PdCl_2 per liter). The first catalyst, A, as obtained in that manner.

To prepare the second catalyst, B, a monolithic cordierite support material was immersed in the aluminum oxide slurry S2, then dried and baked in the same way as for preparation of the first catalyst. This support was immersed for 2 hours in an aqueous solution of dinitrodiammine platinum ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$). After drying, it was immersed for 1 hour in an aqueous rhodium chloride solution (RhCl_3). The second catalyst, B, doped with platinum and rhodium, was obtained in this manner.

b) Comparison example 1

The first catalyst C was prepared in a manner similar to the example embodiment, but using an aluminum oxide slurry made with an aluminum oxide powder without neodymium (instead of the aluminum oxide powder containing Nd). A catalyst which was the same as the second catalyst of the example embodiment was used as the second catalyst.

c) Comparison example 2

A monolithic support of cordierite, having a size equivalent to the combined sizes of the first and second catalysts described above was immersed in the aluminum oxide slurry S1 to a length, measured from one of its two ends, which was the same as the axial length of the first catalyst described above. Then it was doped with palladium as for preparation of the first catalyst, A, of the example embodiment. The remainder of the monolithic support (equivalent to the length of the second catalyst described above) was immersed in the aluminum oxide slurry S2. Then it was doped with platinum and rhodium, as for preparation of the second catalyst of the example embodiment.

Placement of the catalysts

The drawing shows schematically the placement of the first and second catalysts of the example embodiment and the first comparison example.

A converter 3 ("manifold converter") which holds the first catalyst 4 is provided immediately after the exhaust manifold 2 of the engine. The exhaust gas emerges from the manifold converter 3 and is connected through a 1.5 meter long exhaust pipe 5 to the exhaust gas inlet of the catalytic converter 6 placed in the underbody ("underbody converter). The underbody converter 6 holds the second catalyst 7.

In the second example embodiment, the catalyst is placed at the same position as the second catalyst of the [first] example embodiment, where it is held in a converter.

Testing and evaluation of the lifetime

The lifetimes of the catalytic systems of the example embodiment and comparison embodiment were tested in a two-hundred-hour life test at an engine speed of 3000 rpm and 310 mm Hg¹.

After the lifetime test, the catalyst systems were connected to two different engines. The exhaust gas temperature with one engine at 3000 rpm and 310 mm Hg was 800 °C. With the other engine under the same conditions, the temperature was 700 °C. Then a 10-mode test was run with measurements of hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NO_x) (test cycle for exhaust gas measurement according to the legal specifications of 1973). The results are shown in Table 1. They show that the emission values for the example embodiment are lower, and that the example embodiment exhibits better emission control ability. This is apparently due to the fact that the palladium remained active even at high exhaust gas temperatures, because there is no drop in capacity here due to thermal stress at high exhaust gas temperatures.

Table 1

	Exhaust gas temperature (°C)	Emission values (g/km) 10-mode test		
		HC	CO	NO _x
EE	800	0.050	0.251	0.168
	700	0.034	0.202	0.141
CE 1	800	0.105	0.400	0.200
	700	0.055	0.302	0.144
CE 2	800	0.110	0.520	0.220
	700	0.060	0.326	0.150

(Abbreviations: EE: example embodiment; CE: comparison embodiment)

2. Examples of the second embodiment of the invention

Preparation of the catalysts

a) Example embodiment

70 parts by weight of an aluminum oxide sol (aluminum oxide content: 10% by weight), 100 parts by weight of α -aluminum oxide powder, and 20 parts by weight of water were mixed to make a slurry. A cordierite monolith (107 mm diameter, 78 mm long, 400 cells/square inch) was immersed in the slurry. After removal, the slurry was blown into the cells with air. After drying for 1 hour at 200 °C the monolith was calcined at 700 °C, so that a carrier layer consisting of α -aluminum oxide was formed. This carrier was immersed in an aqueous palladium chloride (PdCl₂) solution. Excess water was blown off for drying. Then the carrier was immersed in aqueous rhodium chloride solution and dried in the same manner. The first catalyst (doping with catalytic metals: 1.5 g/liter Pd, 0.15 g/liter Rh) was obtained in this manner.

¹ Translator's note: Presumably refers to the exhaust gas pressure

To prepare the second catalyst, 70 parts by weight aluminum oxide sol (aluminum oxide content: 10% by weight), 100 parts by weight γ -aluminum oxide powder and 20 parts by weight of water were mixed with stirring to form a slurry. A cordierite monolith (elliptical cross section with a minor diameter of 45 mm and a major diameter of 146 mm, 143 mm long, 400 cells per square inch) was immersed in this slurry. The slurry was blown into the cells with air. Then the monolith was first dried for 1 hour at 200 °C and then calcined for 2 hours at 600 °C.

This carrier was first immersed in an aqueous solution of dinitrodiammine platinum ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$) and then, after drying, in an aqueous rhodium chloride (RhCl_3) solution. The second catalyst, B, doped with platinum (1.5 g platinum per liter) and rhodium (0.15 g rhodium per liter) was obtained in this manner.

b) Comparison example

A first catalyst was prepared as for the first catalyst in the example embodiment, but was dosed with 1.5 g platinum (Pt) instead of 1.5 g palladium. A catalyst of the same structure as the first catalyst from the example embodiment was used as the catalyst in the comparison example.

Catalyst placement

The first and second catalysts in the example embodiment and in the comparison example were placed in the same positions as in the example embodiment for the first embodiment of the invention. That is, the first catalyst 4 was placed in the manifold converter and the second catalyst 7 was placed in the underbody converter 6.

Testing and evaluation of the lifetime

The catalyst systems of the example embodiment and comparison example were subjected to a three-hundred hour life test (1200 cycles, each made up of 1 minute idling, 7 minutes at 5000 rpm, and 7 minutes stopped). In this case, the maximum exhaust gas temperature was 950 °C, measured at the entrance to the first catalyst 4 in the manifold converter 3, and 720 °C at the entrance to the second catalyst 7 in the underbody converter 6. The average air/fuel ratio (A/F) was 16 during 60% of the test duration and about 14.5 during 40% of the test duration.

After the lifetime test, the proportion of emission control was measured for hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NO_x). The engine was operated at 1500 rpm (low exhaust gas temperature) and at 3000 rpm (high exhaust gas temperature). Table 2 shows the results. It can be seen from Table 2 that the catalyst system of the example embodiment attains better control proportions at all points than the catalyst system of the comparison example. This is considered due to the efficient action of palladium and rhodium, but especially because the palladium shows only slight decreases in performance in the first catalyst 4, which is in the manifold converter 3, at high temperatures and with a lean mixture.

[blank]

[page 12]

Table 2

Conditions	Example	HC (%)	CO (%)	NO _x (%)
Low temperature (engine speed 1500 rpm)	AB	49	45	48
	VB	34	29	37
High temperature (Engine speed 3000 rpm)	AB	93	91	94
	VB	85	88	87

4. Simple explanation of the drawing

The drawing shows schematically the positions at which the catalytic converters are mounted.

Reference numbers:

- 1 Engine
- 2 Exhaust manifold
- 3 Manifold converter
- 4 First catalyst
- 5 Exhaust pipe
- 6 Underbody converter
- 7 Second converter